

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Japanese Laid-Open Patent**

**Laid-Open Patent Number:** Sho 59-115574

**Laid-Open Date:** July 4, 1984

**Application Number:** Sho 57-228158

**Application Date:** December 23, 1982

**Applicant:** Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.

[Title of the Invention]

**PROCESS FOR FABRICATING PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE**

[Scope of Claims]

[Claim 1] A process for fabricating a photoelectric conversion device, which comprises:

a step of forming a P-type non-single crystal semiconductor on a first electrode provided on a light-transmitting substrate;

a step of forming a 0.3 to 0.8  $\mu$  thick I-type non-single crystal semiconductor layer inside said semiconductor while adding a gaseous silicide together with a gaseous boride to a concentration of boron/silicon ratio of from 0 to 5 ppm; and

a step of forming an N-type semiconductor layer on said semiconductor layer;

wherein, in forming the I-type semiconductor layer, boron is added to the I-type semiconductor layer in the vicinity of the P-type semiconductor layer at a concentration of from 0.05 to 5 ppm while continuously or substantially continuously decreasing the quantity of addition to produce a gradation in boron concentration within the I-type semiconductor layer.

[Claim 2] A process for fabricating a photoelectric conversion device as claimed in Claim 1, wherein a gaseous silicide  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  (wherein  $n \geq 1$ ) or  $\text{SiF}_m$  (wherein  $m \geq 2$ ) and diborane are formed in the temperature range of from 100 to 400° C by plasma chemical vapor deposition or low pressure chemical vapor deposition.

[Detailed Description of the Invention]

The present invention relates to a photoelectric conversion device (photovoltaic conversion device; referred to simply hereinafter as a "PVC") having a PIN junction using a non-single crystal semiconductor into which hydrogen or a

halogen element is added, and particularly, a non-single crystal semiconductor containing silicon as the principal element.

An object of the present invention is to provide a PVC improved in conversion efficiency and to reduce the degradation thereof when light is irradiated thereto. Accordingly, an object of the present invention is to form a concentration gradation in the I-type semiconductor layer (hereinafter referred to simply as an "I layer") by continuously changing the addition of boron.

Thus, the present invention comprises a step of fabricating a PVC having a PIN junction by employing particularly a plasma chemical vapor deposition (hereinafter referred to as a "PCVD") or low pressure chemical vapor deposition (hereinafter referred to as an "LPCVD"), thereby implementing a PIN junction by sequentially depositing a P layer, an I layer, and an N layer on a substrate. The process according to the present invention is characterized in that the I layer is formed at a predetermined thickness by using a boride such as diborane ( $B_2H_6$ ) simultaneously with a reactive gas for boron, such as silane ( $Si_nH_{2n+2}$ ) at a concentration of from 0 to 5 ppm, while controlling the quantity of addition on the P-type semiconductor layer side to fall in a range of from  $2 \times 10^{15}$  to  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , preferably in a range of from  $1 \times 10^{16}$  to  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , and reducing the quantity of addition on the N-type semiconductor layer side to a range of from 0 to  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  by decreasing the flow rate of boron in such a manner that a gradually reducing concentration distribution is established.

Thus, as described in the foregoing, the present invention comprises a step of forming a P-type semiconductor layer comprising  $Si_xC_{1-x}$  (wherein,  $0 < x < 1$ ) on a first electrode using a clear conductive film (hereinafter referred to as a

"CTF") on a clear substrate and forming an I type semiconductor layer thereon by supplying silane containing diborane at a concentration of from 0.05 to 5 ppm (corresponding to an atomic concentration of from  $2 \times 10^{15}$  to  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), while establishing a graded concentration distribution which changes linearly or approximately linearly with a concentration difference of 1/5, preferably from 1/10 to 1/30, expressed in terms of ratio of a concentration in the NI junction side to that in the PI junction side.

By thus establishing a graded concentration distribution, the carriers excited by light, i.e., electrons or holes, are allowed to drift more easily. More specifically, the holes are attracted to the P-type semiconductor layer side, and the electrons are drifted to the N-type semiconductor layer side by providing an internal electric field. Thus, in this manner, a PVC whose output current is increased by 10 to 20% can be implemented as a result.

The depletion layer on the side to which light is irradiated becomes narrower due to deterioration induced by the photo irradiation effect (referred to hereinafter as "PIE"; also known as Staebler-Wronski effect). It is generally known that the conversion efficiency is lowered by 10 to 30% due to PIE. In the structure according to the present invention, however, no such degradation is observed. On the contrary, the efficiency of the present structure was found to increase by 5% in the initial stage. Although it decreased later by 0 to 5%, highly reliable characteristics with the fluctuation falling within a range of  $\pm 10\%$  is obtained even after continuously irradiating light for 1,000 hours.

A cross section view of a conventional PVC is shown schematically in Fig. 1(A). Referring to Fig. 1(A), a

conventional PVC comprises a clear substrate (1), a glass substrate in this case, having thereon a CTF (2) containing tin oxide as the principal component to provide a first electrode, and further thereon a P-type non-single crystal semiconductor such as  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) about 100 Å in thickness. About 0.5 μ thick I-type semiconductor layer (4) based on silicon and an N-type semiconductor (6) based on finely crystallized silicon are formed further thereon in this order on the P-type semiconductor layer. A back electrode is also provided to the structure. Considering the concentration distribution for the impurity in the I layer (4), which is the characteristic point of the present invention, however, a profile illustrated in Fig. 1(B) is obtained. Fig. 1(B) shows the concentration of boron (13) in the P-type semiconductor, the flat (constant) distribution of boron (17) in the I-type semiconductor, and that of phosphorus (15) in the N-type semiconductor.

In case where the P-, I-, and N-layers are formed separately in independent reactors, the distribution curve (13) shifts to that marked with (13'), and in case where the layers are formed in a same single reaction vessel, a distribution shown by curve (13'') is obtained.

The curves (13) and (17'') are continuous, however, the function of the I-layer is quite different from each other. The hatched region marked with (13'') indicates impurities present at a high concentration, and a layer prevents a depletion layer from being formed. Thus, a favorable concentration distribution curve is such expressed by (13'), which has no region (13'').

It can be seen therefore that the concentration of the impurity changes abruptly at the boundary of the PI junction or in the vicinity thereof. Accordingly, it has been regarded important in the conventional technology to incorporate boron in

such a manner that curves (13), (13'), and (17) are achieved. However, in the present invention, it is concluded that the conventional approach is insufficient for the generation of a drift electric field inside the I layer.

5 Fig. 1(C) shows the energy band structure in case boron is distributed in accordance with the profiles (13), (13'), and (17) as illustrated in Fig. 1(B).

10 In further detail, the structure comprises a CTF (2), a P layer (3), an I layer (4), an N layer (5), and a back electrode (6) in accordance with the structure illustrated in Fig. 1(A). Furthermore, the I layer comprises a depletion layer (55) due to the PI junction and a depletion layer (57) attributed to the NI junction. However, the depletion layers are independent to each other, and a region (56) having no internal  
15 electric field and which exhibits a flat energy band is found to be present in the central portion. Thus, it was found to be important to connect the two depletion layers (55) and (57) with each other by eliminating the region (56) having no internal electric field. In this manner, the carriers that generate with  
20 the irradiation of light can be rapidly separated for the two electrodes.

The present invention has been accomplished with an object to implement such a structure.

25 The present invention is described in further detail below.

Fig. 2 shows the concentration distribution curve for the impurities in PVC and I layer according to the present invention.

30 Referring to Fig. 2, Fig. 2(A) shows the vertical cross section view of the photo electric conversion device according to the present invention. More specifically, it is composed of a

layered structure comprising a CTF (2) constituting a first electrode on a clear substrate (1), e.g., a glass substrate, about 100 Å thick P layer (3), an I layer (4) from 3,000 to 8,000 Å in thickness (it is formed at a thickness of 5,000 Å in this case), a 100 to 300 Å thick N layer (5), a CTF (6) constituting the second electrode, and a reflecting back electrode (6'). The CTF constituting the first electrode is a double-layered film composed of a 1,000 to 2,000 Å thick tin oxide film containing a halogen element or an ITO (indium oxide into which tin oxide is added at a concentration of 10% by weight or more) from 1,000 to 2,000 Å in thickness, and a tin oxide film from 200 to 400 Å in thickness. Boron may be added to the CTF, particularly in the vicinity of the P layer. CTF is fabricated by any one selected from the group of methods consisting of EB (electron beam deposition), PCVD, and LPCVD.

The figure specifically refers to a PVC having a single PIN junction. Accordingly, a multichamber apparatus in which reactors each corresponding for the P-, I-, and N-layers are established independent to each other but being connected with each other, was used. The details are to be described hereinafter, but the P layer was a non-single crystal semiconductor  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ;  $x = 0.8$ ) containing boron with a maximum concentration in a range of from  $1 \times 10^{19}$  to  $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . The I layer comprises an impurity concentrated in the vicinity of the PI junction at a concentration in a range of from  $2 \times 10^{15}$  to  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , and in the vicinity of the NI junction at a concentration of  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  or lower, or at a concentration corresponding to 1/5 times, preferably, in a range of from 1/20 to 1/40 times, the concentration in the PI junction side. The impurity concentration between the PI and the NI junctions is gradually lowered so as to establish a uniform and constant



electric field density for the internal electric field. Microcrystalline N layer (5) was formed using gaseous silane, hydrogen, and phosphine at a ratio of silane/H<sub>2</sub> = 1/30 and PH<sub>3</sub>/silane = 1%. In this manner, absorption loss of light in N layer was suppressed as much as possible. The P, I, and N layers were each formed in separate reactors, using silane (SiH<sub>4</sub> or Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, n ≥ 2) as the gaseous silicide. The layers were deposited by means of PCVD (by applying electric energy of from 10 to 30 W, 13.56 MHz, and from 200 to 300 C for glow discharge) using monosilane or disilane, or by using diborane. Otherwise, LPCVD can be effected at 400 ± 50°C.

The back electrode was provided by forming a 900 to 1,300 Å thick ITO, preferably, a 1,050 Å thick ITO, as a CTF constituting the second electrode, and if necessary, by depositing further thereon a metal containing aluminum (or silver) as the principal component by vacuum deposition.

In this manner, a P layer having a wide optical gap E<sub>g</sub> of 2 eV or more ( $\sigma \geq 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ), and an I layer having an E<sub>g</sub> of from 1.7 to 1.8 eV were established to provide a heterojunction PI. A microcrystalline or polycrystalline N layer was provided ( $\sigma = 10^0$  to  $10^2 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ).

The I layer (4) comprises silicon as the principal component containing hydrogen at a concentration of from 2 to 20% by atomic for neutralizing the recombination centers. By using SiF<sub>2</sub> or a mixed gas of SiH<sub>4</sub> and SiF<sub>2</sub> as the starting gaseous silicide, it is possible to further add from 0.1 to 5% by atomic of fluorine into the I layer.

Diborane was also used. In the present case, a 100% gaseous monosilane was supplied as a gaseous silicide at a rate

of 20 cc/min, while supplying 20 ppm of diborane diluted with hydrogen. Diborane was thus added into the I layer in the vicinity of the boundary of PI junction at a concentration of from 0.05 to 5 ppm, i.e., at a rate of 0.05 cc/min to 5 cc/min. Specifically, for example, diborane was introduced at a concentration of 1 cc/min. This signifies that diborane is added at a concentration of 1 ppm ( $B_2H_6/SiH_4 = 20 \times 10^{-6} \times 1 \text{ (cc/min)} / 20 \text{ cc}$ ). Then, the concentration of diborane was reduced linearly. The silicon thus formed when adding 1 ppm of diborane was sampled, and was subjected to analysis for boron using an IMA (ion microprobe analyzer manufactured by CAMECA Ltd.). The boron content was not uniform for the samples, and was in the range of from  $2 \times 10^{16}$  to  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , for instance, about  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Fig. 2(B) shows the boron distribution in I layer shown in Fig. 1(A).

Referring to Fig. 2(B), the curve marked with (14) shows the concentration of boron in the I layer, and the  $B_2H_6/SiH_4$  ratio corresponding thereto.

Furthermore, in Fig. 2(B), the curve (13) shows the boron content in P layer, and curve (15) shows the concentration of phosphorus in the N layer.

The energy band diagram shown in Fig. 2(C) greatly differs from a one obtained in a conventional process.

Referring to Fig. 2(C), the numerals correspond to a first CTF (2), a P layer (3), an I layer (4), an N layer (5), a second CTF (6) for the back electrode, and a reflection electrode (6). It can be seen from the figure that the depletion layer (55) due to the PN junction is connected with the depletion layer (57) attributed to the NI junction inside the I

layer (4), and that hence no longer a region yielding a flat energy band as shown in Fig. 1 is present in the diagram. Thus, it can be seen that a drift electric field is formed. Accordingly, the electrons (67) and holes (68) that generate upon irradiating a light drift monotonously according to the internal electric field (i.e., the gradient of the band) towards the N layer (5) and the P layer (3).

Thus, it can be seen that the present invention is different from the prior art technologies and characterized in that a drift electric field is effectively generated in the I layer. It not only aims to neutralize the I layer that is rendered N conductive.

Fig. 3 shows a characteristic curve for a PVC having one PIN junction according to the present invention.

Referring to Fig. 3, the curve marked with (58) is for a conventional structure illustrated in Fig. 1 given for reference. The characteristic curve for the structure according to the present invention is marked with (59). The characteristics of the PVC are given below.

	<u>Prior Art</u>	<u>Present Invention</u>
Open Circuit Voltage (Voc (V))	0.89	0.92
Short Circuit Voltage (Isc (V)) (mA/cm <sup>2</sup> )	16.0	19.5
Curve Factor (FF (%))	61	68
Conversion Efficiency	8.7	12.2

( $\eta$  (%))

The characteristic values above are obtained in the case where AM1 (100 mW/cm<sup>2</sup>) is irradiated to an area of 3.5 mm x 3 cm (1.05 cm<sup>2</sup>).

It can be seen from the above results that the PVC of the drift type according to the present invention is capable of yielding a conversion efficiency higher by a large difference of 3.5% as compared with that of a conventional one.

Fig. 4 shows the results on reliability tests performed concerning PIE. More specifically, a light was irradiated at AM1 to the PVC with reference to Fig. 3. In a conventional PVC, the efficiency is observed to drop considerably for 15% after irradiating light for 10 hours. After 100 hours of continuous irradiation, about 20% of the initial efficiency is lost. Referring to Fig. 1(C), it can be seen that the boundary intensity changes abruptly. Accordingly, the depletion layer (55) at the PI junction is narrowed by PIE, and the flat region (56) is extended due to this abrupt change in boundary intensity.

In contrast to the case for a conventional PVC, the curve (61) in Fig. 5 obtained for the PVC according to the present invention shows that the efficiency slightly increases in the initial stage (about 10 hours). Although the efficiency decreases gradually in the later stage, the drop even after 1,000 hours of continued irradiation is within  $\pm 10\%$  of the initial conversion efficiency. A PVC using a non-single crystal semiconductor such as silicon was believed unsuitable for solar cells. However, the results obtained in the present invention

provides a fundamental solution for this problem. This is an unexpected characteristic of the present invention.

The profile shown in Fig. 5 is a modification of that shown in Fig. 2(B). More specifically, the I layer shown in Fig. 5(A) is fabricated by PCVD or LPCVD while gradually reducing the amount of boron by controlling the ratio  $B_2H_6/SiH_4$  in a manner similar to that with reference to Fig. 2. The resulting PVC yields an efficiency slightly lower, i.e., lower by about 0.5%, than that obtained in accordance with Fig. 2, however, the other characteristics are approximately the same.

Fig. 5(B) shows a case obtained by adding boron from the PI junction up to a point at a distance of 4,000 Å from the junction, and then stopping the addition in the remaining region of about 1,000 Å. In this manner, the boron content in the N layer is suppressed to  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  or lower to further increase the open circuit voltage in the vicinity of the N layer. Thus, the open circuit voltage was further increased by 0.01 V. The values for conversion efficiency fluctuated in the same manner as illustrated in Fig. 2(B), and the distribution was the same as that shown in Fig. 2(B).

It can be seen from the graph in Fig. 6 showing a substantially linear distribution that it is different from that illustrated in Fig. 1(B). When the boron concentration is increased to  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  or higher, a sufficiently low depletion layer cannot be obtained at the vicinity of the PI junction. This results in a reversely impaired efficiency with a drop of 0.5 to 2.0%. In case the boron concentration is lowered to  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , on the contrary, a sufficient drift was not obtained.

In the present example, unavoidable phosphorus and oxygen are present in the I layer to yield a background level in the range of from  $1 \times 10^{14}$  to  $10 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  and from  $1 \times 10^{18}$  to

10 x 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, respectively. By reducing the concentration of unavoidable phosphorus and oxygen to a level of 1/10 to 1/100 of the present level, the addition of boron can be further lowered to about 1/5 of the present required concentration of 2 x 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>.

In the foregoing explanation, a PVC comprising a single PIN junction is described. However, the present invention can be applied to a case in which two or more of such PIN junctions are superposed in such a manner to obtain a PINPIN.... PIN junction. The present invention can be then applied to at least one I layer of the structure.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 shows a vertical cross section view of a conventional photoelectric conversion device. The impurity concentration distribution and energy band diagram are also given.

Fig. 2 shows a vertical cross section view of a photoelectric conversion device according to the present invention. The impurity concentration distribution and energy band diagram are also given.

Figs. 3 and 4 each show the photoelectric conversion characteristics of the photoelectric conversion device according to the present invention and to a prior art technology.

Fig. 5 shows an impurity concentration distribution for another photoelectric conversion device according to the present invention.

Applicant for the patent:

Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.

Representative:

Shunpei Yamazaki

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-115574

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 31/04

識別記号 庁内整理番号  
7021-5F

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月4日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ 光電変換装置作製方法

⑮ 特 願 昭57-228158  
⑯ 出 願 昭57(1982)12月23日  
⑰ 発 明 者 山崎舜平  
東京都世田谷区北烏山7丁目21

番21号株式会社半導体エネルギー研究所内  
⑱ 出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所  
東京都世田谷区北烏山7丁目21  
番21号

明 細 書

1. 発明の名称

光電変換装置作製方法

2. 特許請求の範囲

1. 透光性基板の上の第1の電極上に、P型の非単結晶半導体を形成する工程と、該半導体中に珪化物気体とともにホウ素化合物気体を0.5ホウ素/珪素≤5PPMの濃度に加し、0.3~0.8μの厚さのI型の非単結晶半導体層を形成する工程と、該半導体層上にN型の半導体層を形成する工程とを有する光電変換装置の作製方法において、I型半導体層の形成工程において、P型半導体層の近傍のI型半導体層中に0.05~5PPMのホウ素を加し、かつ該添加量を連続的または実質的に連続的に減少させていくことにより、連続的に濃度こうばいを前記I型半導体層に有せしめたことを特徴とする光電変換装置作製方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、珪化物気体であるSiH<sub>4</sub>、n21 また SiF<sub>4</sub> n22 と

ジボランとをプラズマ気相法または減圧気相法により100~400°Cの温度に形成することとを特徴とする光電変換装置作製方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、水素またはハロゲン元素が添加された非単結晶半導体特に珪素を主成分とする非単結晶半導体を用いたPIN接合を有する光電変換装置（以下単にPVCという）に関する。

本発明はかかるPVCにおいて、その変換効率を向上し、さらに光照射による劣化を少なくするため、I型半導体層（以下単にI層という）におけるホウ素の添加を連続的に変化させた濃度こうばいを有せしめることを目的としている。

本発明はPIN接合を有するPVCにおいて、特にプラズマ気相法（PCVD法という）または減圧気相法（LP-CVD法）を用い、基板上にP層、I層およびN層を順次積層してPIN接合を有せしめるに際し、このI層中の形成工程において、被膜作製の時、ホウ素用の反応性気体例えばシラン（SiH<sub>4</sub>）と同時にホウ素化合物例えばジボラン（B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）を0~5

PPM 添加し、かつその添加濃度は P 型半導体側は  $2 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  好ましくは  $1 \sim 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  とし、ホウ素の濃度を漸減させることにより、N 型半導体層側では  $0 \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と連続減少分布を有する構造にしたものである。

本発明はかくの如く透光性基板上に透光性導電膜(OTF という)を用いた第 1 の電極上に、 $\text{Si} \times \text{C}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) による P 型半導体層を形成し、さらにその上にシラン系ジボランを  $0.05$  ( $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  に対応)  $\sim 5 \text{ PPM}$  ( $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  に対応) の濃度で添加し、加えて NI 接合面側 / PI 接合面側  $1/5$  好ましくは  $1/10 \sim 1/30$  の濃度差を有し、かつその変化は連続的な直線的または概略直線的な変化を有せしめることを目的としている。

かかる濃度勾配を有せしめることにより、光により励起されたキャリアである電子またはホールは、ホールは P 型半導体層側に、また電子は N 型半導体層側に内部電界を有せしめてドリフトさせやすくさせることができる。その結果、光電変換装置において、その出力電流を  $10 \sim 20$  多も増加

させることができる。即ち I 層内部での空乏層を実質的により深い領域にまで作ることができる。

さらに光照射面側の空乏層は、光照射効果(ステラ・ロンスキー効果ともいう。ここでは PIE という)に因する劣化特性のため短くなる。その結果、変換効率が  $10 \sim 30$  多も劣化してしまうことが一般に知られている。しかし本発明構造においては、かかる劣化特性がみられず、むしろ逆に最初のうちは効率が  $15$  多程度向上し、その後  $0 \sim 5$  多程度に劣化し、 $1000$  時間照射させても  $\pm 10$  多の変化量しかないという高信頼性特性を有しているという他の特徴を有する。

従来 PVO は第 1 図(A)にそのたて断面図の概略を示しているが、透光性基板(1)ここではガラス基板上に酸化スズを主成分とする第 1 の電極を構成する透光性導電膜(OTF)(2)さらに P 型の約  $100 \text{ \AA}$  の厚さの非単結晶半導体例えば  $\text{Si} \times \text{C}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) さらに珪素を主成分とする約  $0.5 \mu$  の厚さの I 型半導体(4)さらに微結晶化した珪素を主成分とする N 型半導体(5)さらに裏面電極が設けられている。し

かしこの本発明の特徴である I 層(4)における不純物濃度分布を検討すると、第 1 図(B)の如くなっている。即ち P 型半導体中のホウ素(3)、I 型半導体層中の一定の濃度のホウ素(4)、N 型半導体層中のリン(5)が示されている。

また P 層 I 層 N 層をそれぞれ独立した反応炉で形成する場合は(3)は(4)の分布を有し、すべてを同一の反応容器で形成する場合は(4)の分布が知られている。

(3)(4)の曲線はいずれにおいても連続であるが、その機能において(4)の斜線領域は不純物濃度が多くむしろ空乏層を作らせない作用をしてしまう。このためかかる(4)の領域がない(4)の濃度分布がすぐれているとしている。

このことより PI 接合界面またはその近傍においては、不純物濃度は急しゅうであることが必要であるため、従来においては、ホウ素の分布は曲線(3)(4)であることが重要とされていた。しかし本発明はかかる従来の考え方が I 層内部のドリフト電界を発生させるには不十分であるとの結論に

達した。

第 1 図(C)は第 1 図(B)における(3)(4)のホウ素分布を有している時のエネルギーバンド構造を示している。

即ち、OTF(2)、P 層(3)、I 層(4)、N 層(5)、裏面電極(6)を第 1 図(A)に対応して有している。さらにこの I 層は PI 接合による空乏層(5a) NI 接合による空乏層(5b)を有しているが、それぞれが互いに連続することはなく、中央部に内部電界を有さない平坦なエネルギーバンドを有するドリフト電界を有さない領域(5c)があることが判明した。このためかかる内部電界のない領域(5c)をなくし、2つの空乏層(5a)(5b)を連続せしめることが光照射により発生するキャリアをすみやかに 2つの電極に分離させるために重要であることが判明した。

本発明はかかる目的のためになされたものである。

以下に本発明を記す。

第 2 図は本発明の PVO および I 層中の不純物濃度分布を示す。



第2図において、(A)は本発明の光電変換装置の断面図を示す。即ち透光性基板(1)例えばガラスと該基板上の第1の電極を構成するCTF(2)、約100Åの厚さのP層(3)、3000~<sup>30000</sup>Åの厚さのI層(4)、100~300Åの厚さのN層(5)、第2の電極を構成するCTF(6)、反射用電極(6)を積層して設けている。第1の電極を構成するCTFは1000~2000Åの厚さのハロゲン元素が添加された酸化スズまたは1000~2000Åの厚さのITO(酸化スズが10重量%以上添加された酸化インジウム)および200~400Åの厚さの酸化スズの2層膜よりなっている。このCTF中の特ニP層近傍にホウ素を添加しておいてもよい。このCTFはEB(電子ビーム蒸着法)またはPCVD法またはLPOVD法により作製した。

次にこの図面では1つのPIN接合を有するPVCであるため、P層I層N層用の反応炉をそれぞれ独立に設け、互いに連結したマルチチャンバー方式のPCVD法を用いた。その詳細は後記するが、P層は $Si \times C_{1-x}$  ( $0 < x < 1$   $x=0.8$ )の非単結晶半導

厚さのITOを第2の電極を構成するCTFとして設け、さらにその上面にアルミニウム(銀でもよい)を主成分とする金属を真空蒸着法により形成した。

かくすることにより、P層は光学的Egを2.0V以上有する広いエネルギーバンド巾( $\sigma 21 \text{ eV} (2.0 \text{ eV})$ )を有し、またI層は1.7~1.8eVを有し、このPI接合をヘテロ接合とせしめることができた。さらにN層はマイクロクリスタルまたは多結晶構造( $\sigma 10^4 \sim 10^5 (2.0 \text{ eV})$ )とした。

さらにI層(4)は珪素を主成分とし、この中に2~20原子%の水素を再結合中心中和用に添加したものである。このI層を $SiF_4$ または $SiH_4$ と $SiF_2$ との混合気体を主たる反応物として用いると、さらにフッ素を0.1~5原子%添加することが可能である。

さらにこのシボランを用いた。ここでは珪化物気体として100%の濃度のモノシランを20cc/分に加え、さらにシボランを20PPM(水素希釈)とし、このシボランを0.05~5PPM即ち0.05cc

体を用い、その中のホウ素の不純物濃度はピーク値において $1 \times 10^{17} \sim 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。さらにI層中Kは $2 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の不純物濃度をPI接合近傍に有するとともにK、NI接合近傍においては $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下またはP層側の濃度の1/5以下好ましくは1/20~1/40としてその間は連続的に漸減せしめ、内部電界が均質な一定の電界強度を有するようにした。さらにN層(5)にシラン/ $H_2$  1/30、 $PH_3$ /シラン = 1%として微結晶化させN層での光の吸収損失を少なくせしめた。これらP、I、N層をそれぞれ独立した反応炉により形成した。珪化物気体としては、シラン( $SiH_4$ または $SiH_2H_{2n-2}$ )を用いた。モノシランまたはジボランを用いたPCVD(グロー放電用の電気エネルギー供給は10~30W、13.56MHz、200~3000を用いた。この出力、周波数はさらに装置によつて最適化させることが好ましい)法またはジボランを用いた。400±50°CにおけるLPOVD法を用いてもよい。

裏面電極は900~1300Å好ましくは1050Åの

/分~5cc/分をPI接合界面近傍のI層中Kに添加した。例えば1cc/分の濃度で加えた。この場合は1PPM( $BH_3/SiH_4 \cdot 20 \times 10^4 \times 1 (\text{cc/分}) / 20 \text{ cc}$ )となる。さらにこのジボランの濃度を直線的に減少させていった。1PPM添加した場合、形成された珪素中のホウ素の量をカメカ社製のIMA(イオン・マイクロ・アナライザー)にて測定したところ、サンプルよりばらつきを有し、 $2 \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 例えば約 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ となっていた。

第2図(B)は第1図(A)でのI層中のホウ素の分布を示したものである。

第2図(B)において、曲線(4)はI層中のホウ素の不純物濃度を示し、さらにそれに対応して $BH_3/SiH_4$ をPPM単位で示したものである。

さらに第2図(B)において、(4)はP層でのホウ素の量を示し、(5)はN層でのリンの濃度を示している。

さらにこの第2図(B)は従来例のエネルギーバンド図ときわめて異なつたものである。

第2図(C)において、第1のCTF(2)、P層(3)、I

層(4)、N層(5)、裏面電極の第2のOTF(6)、反射用電極(6)よりなっている。図面Kにおいて明らかなように、PN接合の空乏層(55)とNI接合による空乏層(57)はI層(4)内で連続しており、第1図の平坦なエネルギーバンドを有する領域(56)が中央部に存在していないことがわかる。このため光照射により発生した電子(67)ホール(68)は、図面KにN層(5)、P層(3)にそれぞれ内部電界(このバンドのこうばいKに対応する)に従ってドリフトするドリフト電界が形成されていることがわかる。

即ち本発明は従来例に示される如く、単にホウ素をI層がN化したのを中和するという意味のみではなく、さらに加えてドリフト電界を有効に発生させることを目的としている。

第3図は本発明によつて得られた1つのPIN接合を有するPVCの特性を示す。

第3図において曲線(58)は参考までK第1図の構造の従来例の特性である。さらに本発明構造においては曲線(59)が得られている。PVCとしての特性は以下の通りであつた。

巾が薄くなり平坦領域(56)がますます広がつてしまつたことによる。

しかし第5図において本発明における曲線(61)が得られ、初期(〜10時間)において効率は逆K弱干大くなり、さらにその後少しづつ減少してゆくことが判明し、加えて1000時間をへても初変換の±10%の範囲に入り、これまでシリコン等の非単結晶半導体を用いたPVCは太陽光に照射できない太陽電池といわれていたが、この問題を一気K解決することができるといふ他の特徴を有していることが判明した。

第5図に示したプロファイルは第2図(四)の形状である。即ち第5図(四)はI層中のホウ素の量を第2図と同様K I層の形成の際 $BH_3/SiH_4$ の濃度を $1/2$ 的に減少させて被膜形成をPCVDまたはLP-CVD法を行なつて作製したものであり、これは効率が0.5%程度低くなるがその他は概略同一の結果を得ることができた。

第5図(四)はN層近傍においてさらに開放電圧を高めるため、N層中へのホウ素の混入を $10^{16} \text{ cm}^{-3}$

特開昭59-115574(4)

	従来例	本発明
開放電圧( $V_{oc}$ )(V)	0.89	0.92
短絡電流( $I_{sc}$ )(mA/cm <sup>2</sup> )	16.0	19.5
曲線因子(F <sub>fill</sub> )	0.8	0.8
変換効率( $\eta$ )(%)	9.7	12.8

上記特性は3.5mm×3cmの面積(1.05cm<sup>2</sup>)KにおいてAM1(100mW/cm<sup>2</sup>)を照射した時の値である。

このことより明らかなように、本発明のドリフト型のPVCは変換効率において3.5%もの差を有して高い値とすることができるといふ特徴を有していることがわかつた。

さらに第4図はPIEに關する信頼性テストの結果である。即ち第3図のPVCに対しAM1の光を照射しつづけたところ、従来例においては照射時間10時間において15%も効率が減少してしまい100時間では20%近く減少してしまつている。これは第1図(C)におけるPI接合での空乏層(55)がその接合界面でよりその界面強度が急しゆんであるため、結果としてPIEよりこの空乏層の

以下とするため、PI接合より4000Å近傍でホウ素を添加し、残りの1000Å程度を特にホウ素の添加を中止したものである。開放電圧はさらに0.01V高めることができた。変換効率はばらつきは図1+第2図(四)の分布と同じであつた。

以上の第6図の実質的K直線の分布を有せしめる本発明においても、第1図(四)の分布とは異なつていことがわかる。さらにPI接合近傍でのホウ素の不純物濃度を $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上とすると、このPI接合近傍で十分低い空乏層ができず、逆K効率が0.5~2%も減少してしまつた。また $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下Kにおいても、十分なドリフトが期待できなかった。

この実施例KにおいてはI層中のリン(P)の濃度をバックグラウンドレベルで $1 \sim 10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ に $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を有しており、この濃度をさらに $1/10 \sim 1/100$ KすることKより、ホウ素の追加必要量を $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ よりさらに $1/5$ 程度K下げることが可能である。

以上Kにおいては、1つのPIN接合を有せしめ

PVDを示した。しかしこれをPINPIN...PINとしそれらの少なくとも1つのI層に対し本発明を適用することは同様に可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は従来の光電変換装置のたて断面図である。不純物濃度分布、エネルギーバンド図を示す。

第2図は本発明の光電変換装置のたて断面図、不純物濃度分布、エネルギーバンド図を示す。

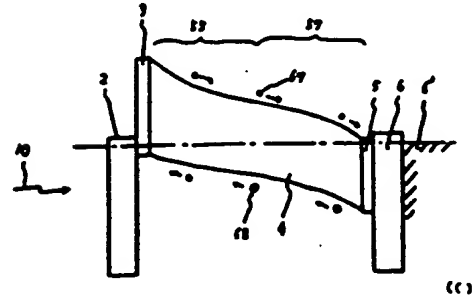
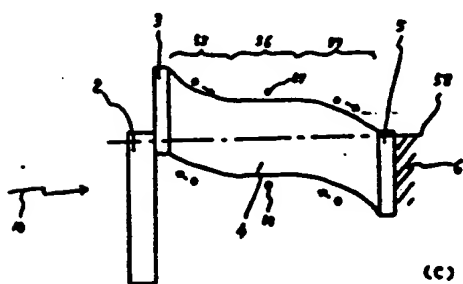
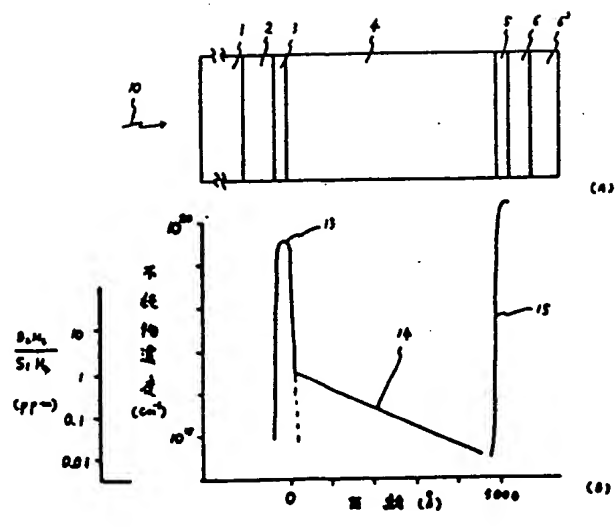
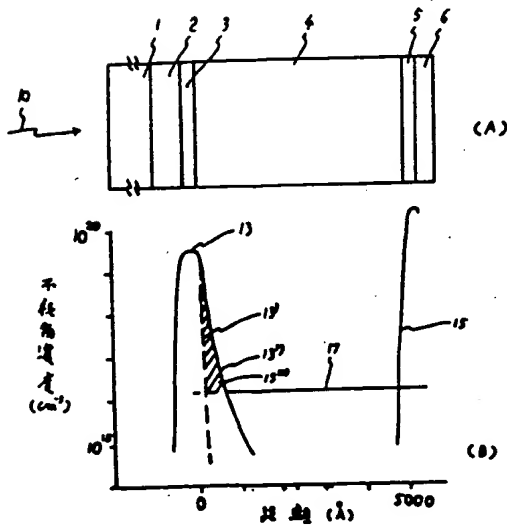
第3図、第4図は本発明および従来例の光電変換装置の特性を示す。

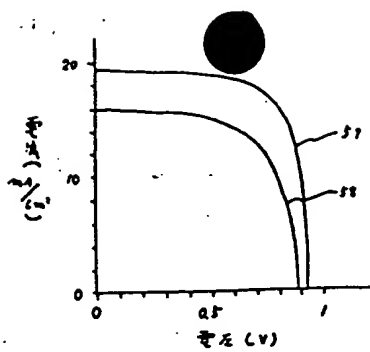
第5図は本発明の他の不純物濃度の分布を示す。

特許出願人

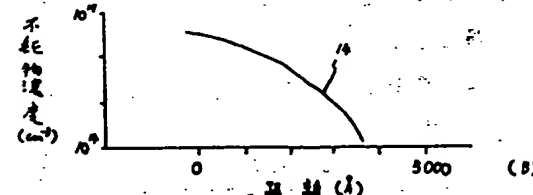
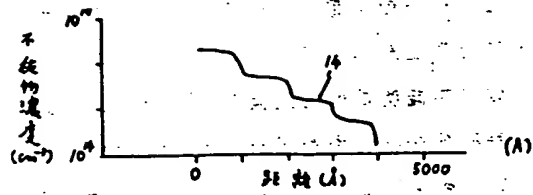
株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山崎 森平

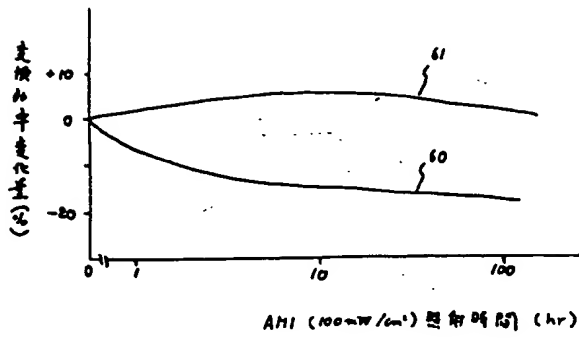




第3図



第5図



AMI (1000W/cm²) 照射時間 (hr)

第4図